

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 874 000 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
28.10.1998 Patentblatt 1998/44

(21) Anmeldenummer: 98105941.3

(22) Anmeldetag: 01.04.1998

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08B 37/00**, C08B 31/12,  
C08B 11/145, C08B 37/14,  
C02F 1/56, C02F 11/00,  
D21H 17/26, D21H 17/29,  
D21H 17/32, A61K 7/00,  
A61K 47/36

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: 23.04.1997 DE 19717030

(71) Anmelder:  
**Degussa Aktiengesellschaft**  
60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:  
• Fischer, Wolfgang  
63796 Kahl (DE)  
• Brossmer, Christian, Dr.  
60318 Frankfurt (DE)  
• Bischoff, Dietmar  
97340 Segnitz (DE)  
• Rubo, Andreas, Dr.  
35440 Leihgestern (DE)

(54) **Substituierte, pulverförmige, natürliche Polymere, ein Verfahren zur Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Die Erfindung betrifft hochsubstituierte, pulverförmige natürliche Polymere wie z. B. Stärke, Cellulose oder Galaktomannane, mit Substitutionsgraden (DS: degree of substitution) >0,32, ein Verfahren zur Herstellung dieser in Pulverform vorliegenden Verbindungen mit Hilfe einer mehrstufig durchzuführenden Umsetzung ohne Vorverkleisterung und die Verwendung als Flockungshilfsmittel für wässrige Suspensionen und Abwässer.

**EP 0 874 000 A2**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft hochsubstituierte, pulverförmige natürliche Polymere wie z. B. Stärke, Cellulose oder Galaktomannane, mit Substitutionsgraden (DS: degree of substitution)  $>0,32$ , ein Verfahren zur Herstellung dieser in Pulverform vorliegenden Verbindungen mit Hilfe einer mehrstufig durchzuführenden Umsetzung und die Verwendung.

Sehr hoch kationisierte Stärken mit einem Substitutionsgrad (DS) größer 0,30 sind schon seit längerem, wenn auch in gelöster Form bekannt und werden unter anderem als Flockungshilfsmittel für wässrige Suspensionen und Abwässer negativ geladener organischer oder anorganischer Inhaltsstoffe wie z.B. Ton, Titandioxid, Kohle, Eisenerz, anionischer Stärke und Cellulose eingesetzt. Eine Übersicht der Anwendungen gelöster hochkationisierter Stärken ist in "Modified Starches: Properties and Uses" von O.B. Wurzburg, CRC Press, 1986, zu finden.

Die Herstellung dieser sehr hoch kationisierten Stärkeprodukte wird in den US-PS 2,995,513 und 3,842,005 sowie in der US-PS 3,835,114 beschrieben und erfolgt durch Umsetzung nativer, konvertierter oder viskositätsregulierter Stärken im gelatinisierten Zustand mit quartären, kationischen Verätherungsmitteln. Die vorliegende simultane Verkleisterung und Reaktion der Stärke mit den Kationisierungsreagenzien wird in der Fachsprache als „in situ“- oder Kleister-Kationisierung bezeichnet.

Der US-PS-3,842,005 kann entnommen werden, daß kationische Stärkeether mit einem DS  $> 0,7$  erhalten werden, wenn native Stärke in wäßriger Suspension bei höherer Temperatur verkocht und gleichzeitig mit dem Kationisierungsreagenz 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid in Gegenwart eines alkalischen Katalysators veräthert wird. Die US-PS-2,995,513 betrifft ein ähnliches Verfahren, wonach kationische Stärken mit einem Substitutionsgrad von 0,18 - 0,66 durch Verkochung und Reaktion mit 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid erhalten werden. Die so erhaltenen kationischen Stärkeprodukte mit sehr hohem Kationsierungsgrad (DS  $>0,3$ ) können nach einem Reinigungsschritt, der eine Dialyse, Ultrafiltration oder einen Ionenaustausch beinhaltet, als Flockungshilfsmittel eingesetzt werden (US-PS-3,842,005).

Ein Nachteil dieser durch „in situ“-Kationisierung hergestellten Stärken mit einem DS größer 0,3 ist der hohe Energieaufwand zum Verkochen der Stärke und die geringen Kationisierungsausbeuten, welche durch Nebenreaktionen des Verätherungsreagenzes beim Verkochen ( $T > 70^\circ\text{C}$ ) im wässrigen Medium in Kauf genommen werden müssen. Dies hat zusätzlich zur Folge, daß die im verkleisterten Zustand erhaltenen kationischen Stärken in hohem Maße mit Nebenprodukten verunreinigt sind und durch die oben aufgeführten Trennoperationen aufgereinigt werden müssen.

Wirtschaftlich interessant wäre es, ein pulverförmiges, hochsubstituiertes Polymer herzustellen ohne daß eine Vorverkleisterung stattfindet, und dieses dem jeweiligen Anwender, z. B. einer Kläranlage, zu liefern.

Die Begründung dafür liegt darin, daß diese Anwender keine Vorrichtungen besitzen, um die hochsubstituierten Polymere selbst nach dem Stand der Technik durch Verkochen herzustellen, und dies aufgrund der geringen Ausbeuten auch nicht erstrebenswert ist.

Um ein pulverförmiges, trockenes Produkt zu erhalten, müßten die „in-situ“ kationisierten Stärken in zusätzlichen Prozessen durch Zugabe von Lösungsmitteln ausgefällt und anschließend getrocknet werden (s. US-PS 2,995,513, Spalte 5, Zeile 1-7). Aufgrund dieser Nachteile erweist sich das „in situ“-Kationisierungsverfahren für die Herstellung hoch-kationisierter Stärken mit einem DS größer 0,3 gegenwärtig als nicht wirtschaftlich.

Auch das kommerziell gängige Kationisierungsverfahren in wäßriger Suspension mit 35 - 45 % Feststoffanteil, das sogenannte „Slurry-Verfahren“, welches bei einer Temperatur unterhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke arbeitet, ist keine Alternative. Hier wird die Stärke nach der Umsetzung mit dem kationischen Verätherungsmittel zwar in granulärer Form zurückerhalten, aber sind mit diesem Verfahren in wässriger Lösung keine Substitutionsgrade  $> 0,3$  erreichbar. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Verkleisterungstemperatur der Stärke mit zunehmendem Substitutionsgrad absinkt und kationische Stärken ab einem Substitutionsgrad von etwa 0,07 zunehmend kaltwasserlöslich werden. Bei Substitutionsgraden größer 0,3 sind die Produkte als kationische Stärkekleister in Wasser gelöst. Eine Herstellung solch hoch kationisierter Stärken in einem rein wässrigen Slurry-Prozeß würde somit die gleichen Aufarbeitungsschritte erfordern wie das oben genannte „in-situ“-Verfahren.

Aus dem Stand der Technik sind jedoch auch Verfahren bekannt, die z.B. zu einer pulverförmigen kationisierten Stärke führen.

In der DE-OS- 29 35 338 wird ein Verfahren zur Herstellung einer kationisierten Stärke mit einem "Stickstoffsubstituierungsgrad" von 0,95 bis höchstens 2,8 % beschrieben. Unter Stickstoffsubstituierungsgrad versteht man den polymergebundenen, kationischen Stickstoffgehalt pro 100 g absolut trockener Stärke, d.h.  $\text{g N}_{\text{kation}}/100 \text{ g atro Stärke}$ , so daß dies einem theoretischen Substitutionsgrad von  $\text{DS} = 0,10 - 0,32$  entspricht.

Mit der EP 0 303 039 B1 ist ein ähnliches Verfahren bekannt, das trotz niedriger Reaktionstemperaturen gleichzeitig sehr wenig Rührenergie benötigt, Reaktionsgefäße nur kurzzeitig blockiert und gute Ausbeuten liefert. Die Umsetzung der Stärke mit dem Verätherungsreagenz erfolgt bei 5 bis  $40^\circ\text{C}$  in Gegenwart einer feinteiligen, hydrophilen Kieselsäure und Alkalisilikaten und/oder -aluminaten oder eines Gemisches aus Alkali- oder Erdalkalihydroxiden bzw. -oxiden und Alkalicarbonaten oder eines Gemisches dieser Hydroxide, Oxide oder Carbonate mit einem Alkalisilikat und/oder -aluminat. Das die Stärke enthaltende Reaktionsgemisch wird in einem Intensivmischer innerhalb von 10

Sekunden bis 25 Minuten homogenisiert, ausgeschleust und in einem hierfür vorgesehenen Lagerbehälter zum vollständigen Ausreagieren gebracht.

Allen oben aufgeführten Trockenverfahren ist gemeinsam, daß die hierbei erzielten, praktischen Substitutionsgrade ( $DS_{\text{prakt.}}$ ) bei  $DS \leq 0,32$  liegen und die Umsetzungen in einem einzigen Reaktionsschritt durchgeführt werden. Der praktisch erreichte Substitutionsgrad ( $DS_{\text{prakt.}}$ ) umfaßt nur den an das Polymer chemisch gebundenen Anteil des Verätherungsreagenzes. Er wird mit Hilfe einer Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl über den kationisch gebundenen Stickstoff ( $\%N_{\text{kation.}}$ ) analytisch erfaßt und bei der Verwendung von 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid bzw. 3-Chlor-(2-hydroxypropyl)trimethylammoniumchlorid als Verätherungsreagenzien nach folgender Formel berechnet:

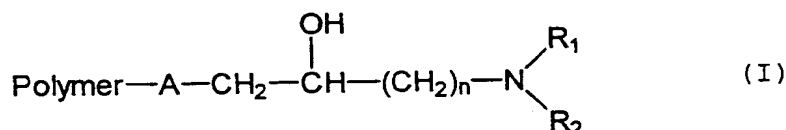
$$DS_{\text{(prakt.)}} = \frac{\% N_{\text{kation.}} \cdot 162,15}{1401 - (\% N_{\text{kation.}} \cdot 151,64)}$$

(Der gebundene kationische Stickstoffgehalt ( $\%N_{\text{kation.}}$ ) ergibt sich als Differenz zweier Stickstoffbestimmungen und zwar durch Abziehen des unter den Kationisierungsbedingungen unlöslichen Proteinstickstoffs ( $\%N_{\text{unlös.}}$ ) von dem nach dem Auswaschen bestimmten Stickstoffgehalt

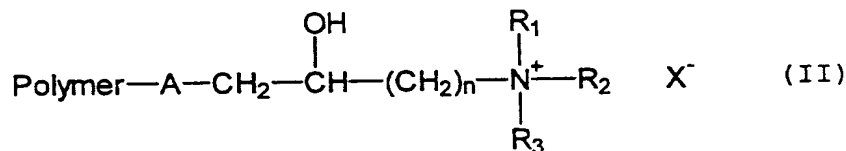
$$(\%N_{\text{ausgew.}}) : \%N_{\text{kation.}} = \%N_{\text{ausgew.}} - \%N_{\text{unlös.}}$$

Nach Umstellung dieser Formel und Einsetzen eines Substitutionsgrades von  $DS_{\text{(prakt.)}} \leq 0,32$  ergibt sich die äquivalente Aussage, daß bei allen oben aufgeführten, bekannten Trockenverfahren der polymergebundene kationische Stickstoffgehalt ( $\%N_{\text{kation.}}$ ) bei  $\leq 2,1\%$  liegt.

Für den Einsatz als umweltfreundliches Flockungshilfsmittel und Schlammmentwässerungsmittel bei der Abwasserbehandlung sowie für den Gebrauch als Verdickungsmittel, Retentionshilfsmittel und Störstofffänger bei der Papierherstellung erweisen sich zunehmend sehr hoch kationisierte natürliche Polymere als geeignete Materialien. Es besteht daher ein Bedürfnis, diese bislang nur durch „in-situ“-bzw. Kleister-Kationisierung zugänglichen Polymere in einem ausbeutestarken, prozeßtechnisch einfachen und energetisch günstig arbeitenden Verfahren bereitzustellen. Gegenstand der Erfindung sind nicht vorverkleisterte, pulverförmige, substituierte natürliche Polymere, die über Ether- oder Iminogruppen gebundene Aminverbindungen der allgemeinen Formeln:



oder



in der  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist,  $\text{R}_1, \text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen insbesondere 1 bis 4 C-Atome, bevorzugt Methyl, Äthyl oder  $\text{R}_1$  den Benzylrest darstellt, und  $\text{X}^-$  Chlorid, Bromid, Sulfat, Nitrat oder Acetat bedeuten, insbesondere aber Chlorid, enthalten, wobei der Substitutionsgrad (D.S.) bei  $>0,32$ , insbesondere bis  $\leq 3$  bevorzugt bei 0,4 bis 2, besonders bei 0,4 bis 0,8 liegt.

Wenn einer der Reste  $\text{R}_1, \text{R}_2$  oder  $\text{R}_3$  einen Alkylrest mit mehr als 10 C-Atomen darstellt, entsprechen die anderen bevorzugt Resten mit kürzerer C-Kette.

A bedeutet Sauerstoff-O- oder Imino-NH-, bevorzugt aber Sauerstoff. Je nach Proteingehalt der substituierten Stärke liegen auch beide Bedeutungen nebeneinander vor.

Pulverförmig bedeutet in diesem Zusammenhang, daß es sich um ein trotz seines Wassergehalts als trocken erschei-

nendes Pulver mit einer zufriedenstellenden Rieselfähigkeit handelt.

Pulverförmig bedeutet hier auch, daß die Produkte in einer nicht vorverkleisterten, d. h. nichtgelatinisierten, Form vorliegen.

Letzteres ist wegen der Dosierbarkeit bei seiner Anwendung von Bedeutung. Der Wassergehalt des Produkts liegt bevorzugt zwischen 10 und 35 Gew.-%.

Rohstoff für die erfindungsgemäßen neuen Stoffe sind native oder modifizierte natürliche Polymere oder natürliche Polymere enthaltende Substanzen beliebiger Herkunft. Mit besonderem Vorteil werden native Stärken wie Weizen-, Mais-, Kartoffel- und Tapiokastärke sowie B-Stärken mit hohen Proteingehalten verwendet. Andere natürliche Polymere wie Guarkernmehl, Cellulose und Proteine können in gleicher Weise substituiert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das substituierte Polymer eine feinteilige Kieselsäure in einer Menge von 0,02 bis 2,0 Gew.-%.

Dabei handelt es sich um gefällte oder durch Flammenhydrolyse erzeugte Kieselsäuren, hydrophil oder hydrophob.

Die spezifischen Oberflächen liegen zwischen 60 und 700 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt 100 und 450 m<sup>2</sup>/g (BET-Messung nach DIN 66 131, N<sub>2</sub>-Adsorption bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs, vorheriges Ausheizen der Probe bei 100 °C).

Bevorzugt eingesetzt werden hydrophile gefällte Kieselsäuren mit einer spezifischen Oberfläche von 190 bis 450 m<sup>2</sup>/g, insbesondere eine sprühtrocknete gefällte Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 190 m<sup>2</sup>/g (BET-Messung).

Man verwendet auch Gemische aus hydrophoben und hydrophilen Kieselsäuren.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Verbindungen ist nicht festgelegt.

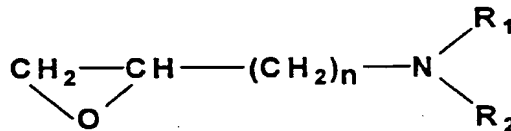
Wird keine Neutralisation vorgenommen, stellt sich bei einer 1 Gew.-%igen Lösung (Kleister) ein pH-Wert von bevorzugt > 8 ein.

Man kann dem Reaktionsprodukt jedoch auch im Laufe oder nach der Umsetzung mit den Alkylenepoxiden anorganische Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure oder auch bevorzugt Citronensäure oder Adipinsäure zusetzen.

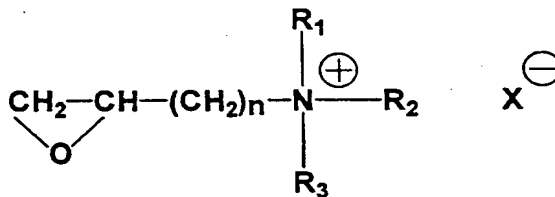
Man erhält so Produkte mit einem pH-Wert (1 Gew.-%ige Lösung (Kleister) von ~6, bevorzugt von 5 bis 7.

Im Gegensatz zu den nach dem Stand der Technik bekannten Produkten wird hiermit zum ersten Mal ein hochsubstituiertes Polymer als Pulver zur Verfügung gestellt.

Gegenstand der Erfindung ist ebenso ein Verfahren zur Herstellung von substituierten natürlichen Polymeren mit einem Substitutionsgrad > 0,32, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die benötigte Gesamtmenge der Alkylenepoxide der allgemeinen Formeln



oder



in denen n, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> dieselbe Bedeutung wie oben haben, in mindestens zwei Teilmengen aufteilt und diese in Gegenwart einer alkalisch wirkenden anorganischen Verbindung, 10 bis 35 Gew.-% Wasser (bezogen auf trockene Stärke) und 0,02 bis 2 Gew.-% einer feinteiligen hydrophoben oder hydrophilen Kieselsäure (bezogen auf das Reaktionsgemisch) mit dem Polymeren stufenweise umsetzt.

Die erfindungsgemäße Umsetzung erfolgt in einem Temperaturbereich von 5 bis 90 ° C, bevorzugt 20 bis 60 ° C.

Zusätzlich erweist es sich als vorteilhaft, wenn man in einem Temperaturbereich arbeitet, in dem sich in Abhängigkeit von z. B. jahreszeitlich bedingten Schwankungen der Umgebungstemperatur die Raumtemperatur von anspruchlosen Warenlagern bewegt, d. h. von 18 bis 30 ° C, insbesondere 20 bis 25 ° C.

Nach dem Vermischen der Reaktanden wartet man die vollständige Umsetzung bevorzugt in dem Lagerbehälter

ab, in das die Reaktionsmischung abgefüllt wird.

Letzteres gilt vor allem für die letzte Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Vorzugsweise setzt man in der 1. Stufe und jeder weiteren Stufe je Mol Polymer, (berechnet als Anhydroglucoseeinheit) 0,1 bis 0,3 Mol, bevorzugt 0,18 bis 0,25 Mol eines der oben genannten Alkylenepoxide zu, bis der gewünschte DS-Wert erreicht ist.

Daraus folgt im allgemeinen ein praktischer Substitutionsgrad (D.S.prakt.) von jeweils 0,07 bis 0,27, bzw. von 0,14 bis 0,22.

Um die Umsetzungsdauer in den aufeinanderfolgenden Stufen abzukürzen, arbeitet man in der 1. und den weiteren Stufen vor der letzten Stufe bevorzugt bei Temperaturen von 25 bis 60 ° C.

Man arbeitet in mindestens zwei und bis zu sechs Stufen, vorzugsweise 3 bis 5 Stufen, um DS-Werte von 0,33 bis 0,85, bevorzugt 0,40 bis 0,70 zu erreichen.

Als alkalisch wirkende Verbindungen setzt man insbesondere Alkalisilikate und/oder -aluminate oder Alkali- oder Erdalkalihydroxide bzw. -oxide oder Alkalicarbonate oder ein Gemisch einer oder mehrerer dieser Hydroxide Oxide oder Carbonate mit einem Alkalisilikat und/oder -aluminat ein.

Alkali bedeutet insbesondere Na oder K, Erdalkali insbesondere Ca.

Sie werden in Abhängigkeit von der zur Modifizierung der Polymere eingesetzten Menge an Alkylenepoxiden in entsprechenden Stufen dosiert.

Dabei wurde gefunden, daß man bei Verwendung bestimmter alkalisch wirkender Verbindungen (Aktivatoren) die Viskosität der aus hochkationisierten Polymeren herstellbaren Lösungen nach Wunsch einstellen kann.

Durch Variation der Gehalte an Erdalkalihydroxiden und Alkalisilikaten und/oder -aluminaten in den Aktivatoren lassen sich bei konstantem Substitutionsgrad des Polymeren die Viskositäten (Brookfield) in wässriger Lösung im Bereich von 50 mPas bis 5000 mPas, bevorzugt von 100 mPas - 2000 mPaS, einstellen.

So bewirkt z. B. eine Erhöhung des Natriummetasilikatanteils im Aktivator eine Zunahme der Brookfield-Viskosität (s. Beispiel 3).

Bevorzugt setzt man die alkalisch wirkenden Verbindungen in Form der aus den EP-B 0233 336 und EP-B 0303 039 bekannten Abmischungen mit feinteiliger Kieselsäure (Aktivatoren) ein.

Erfindungsgemäß geht man dabei so vor, daß man die Mischung aus Stärke, den Teilmengen der alkalisch wirkenden Verbindungen, der Kieselsäure und des Alkylenepoxids, das im allgemeinen als wässrige Lösung eingesetzt wird, in einem Intensivmischer jeweils innerhalb von 10 Sekunden bis 25 Minuten, bevorzugt 20 Sekunden bis 5 Minuten, homogenisiert, sie dann ausschleust und bevorzugt bei einer Temperatur von 25 bis 60 ° C ausreagieren läßt.

Dieser Vorgang wird dann im allgemeinen wiederholt, bis der gewünschte DS-Wert erreicht ist.

Bevorzugt setzt man die alkalisch wirkende Verbindung allein oder mit der Kieselsäure vermischt (Aktivator) dem Polymer vor dem Alkylenepoxid zu.

Die letzte Stufe der Umsetzung läßt man bevorzugt in dem vorgesehenen Lagerbehältnis, wie z. B. einem Silo oder auch in den für den Versand vorgesehenen Verpackungen, bis zum Ende ablaufen, ohne daß hier eine Temperaturerhöhung notwendig ist.

Weitere Mischenergien müssen nicht für zusätzliche Verfahrensschritte aufgewendet werden.

Es ist auch möglich, statt der Alkylenepoxide die entsprechenden Vorstufen dieser Verbindungen, die Chlorhydrine, zu verwenden.

Dies ist jedoch bei der Bemessung der alkalisch wirkenden Verbindungen zu berücksichtigen, da eine bekannte Menge zur Umwandlung in die reaktiven Epoxide benötigt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist kontinuierlich und diskontinuierlich durchführbar.

Als Intensivmischer setzt man bevorzugt Pflugschermischer oder insbesondere bei kontinuierlicher Durchführung, Durchflußbefeuchtungsmischer ein.

Man erhält erstmals ein hochsubstituiertes Polymer auf Naturbasis in trockener, gut handhabbarer Form, das frei von Klumpen ist und nicht mehr gesiebt werden muß.

Dieses Produkt ist außerdem weitestgehend frei von unerwünschten Nebenprodukten.

Wenn es gewünscht wird, kann im Anschluß an die Umsetzung trotzdem eine Vermahlung, Siebung sowie eine Neutralisation des Polymers erfolgen.

Für die Neutralisation des nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten substituierten Polymers wird eine entsprechend der alkalischen Komponente notwendige Menge Säure zugemischt. Als vorteilhaft hat sich hierbei die Verwendung von Adipinsäure erwiesen. Es können jedoch auch andere organische oder anorganische Säuren sowie saure Salze, z.B. Zitronensäure, Fumarsäure, Amidoschwefelsäure, Salzsäure, Aluminiumsulfat und Aluminiumchlorid für die Neutralisation verwendet werden.

Das hochsubstituierte Polymer kann auch mit einem geeigneten Lösungsmittel bzw. wässrigen Lösungsmittelgemisch (z.B. 75% Isopropanol in Wasser) gewaschen und anschließend getrocknet werden.

Die erfindungsgemäßen kationischen Polymere mit einem Substitutionsgrad > 0,32 eignen sich besonders als Flockungshilfsmittel bei der Abwasserbehandlung (z.B. in Kläranlagen). Darüberhinaus eignen sie sich als Schlamm-

## EP 0 874 000 A2

entwässerungsmittel, Verdickungsmittel, Retentionshilfsmittel sowie als Störstofffänger bei der Papierherstellung. Die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten und gereinigten hochkationischen natürlichen Polymere können zusätzlich in der Kosmetik- und Pharmaindustrie eingesetzt werden.

### 5 Beispiele

Die nachfolgenden Beispiele illustrieren den Gegenstand der Erfindung.

Durch intensives Vermischen werden folgende Aktivator-Typen für die Kationisierung von natürlichen Polymeren hergestellt:

Type	Zusammensetzung (Gew.-%)
PC-3	75 % Calciumhydroxid, ca. 98 %ig 25 % Kieselsäure (sprühgetrocknete, gefällte Kieselsäure, 190 m <sup>2</sup> /g BET)
PC-4	40 % Calciumhydroxid, ca. 98 %ig 40 % Natriummetasilikat, wasserfrei 20 % Kieselsäure
PC-5	8,5 % Calciumhydroxid, ca. 98 %ig 76,5 % Natriummetasilikat, wasserfrei 15,0 % Kieselsäure

### Beispiel 1

Herstellung einer kationischen Kartoffelstärke mit einem Substitutionsgrad von DS = 0,82 (Kationisierung in 5 Stufen)

In einem 50 l Pflugschermischer mit Messerkopf (Typ FM 50, Fa. Lödige) wird für die erste Stufe 10,0 kg native Kartoffelstärke (Feuchtegehalt 18,0 %, Gehalt an unlöslichem Stickstoff 0,010 %) 5 Minuten lang intensiv mit 0,246 kg Aktivator PC-3 vermischt. Anschließend wird eine Reagenzlösung (Quab-Wasser-Mischung), welche 1,534 kg 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid enthält (entsprechend einem theoretischen DS von 0,2), bei laufendem Mischer innerhalb von 2 Minuten aufgesprüht. Nach einer weiteren Mischdauer von 5 Minuten (Nachmischzeit) wird das Reaktionsgut in Polyethylensäcken verpackt und 1 Tag bei 50 °C gelagert.

Die Durchführung der folgenden Stufen erfolgt in ähnlicher Weise. Das kationisierte Produkt der jeweils vorangegangenen Stufe wird zuerst mit der jeweils angegebenen Menge Aktivator PC-3 und einer zusätzlich benötigten Menge sprühgetrockneter, gefällter Kieselsäure 5 Minuten lang intensiv vermischt. Anschließend wird in analoger Weise eine Reagenzlösung (Quab-Wasser-Mischung), die 1,534 kg 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid enthält, bei laufendem Mischer innerhalb von 2 Minuten aufgesprüht. Nach einer weiteren Mischdauer von 5 Minuten wird das Reaktionsgut wieder in Polyethylensäcken verpackt und 1 Tag bei 50 °C gelagert.

Die Ausbeute bzw. der Substitutionsgrad (DS) der einzelnen Stufen wird jeweils durch Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl am ausgewaschenen Produkt bestimmt.

Im folgenden sind die jeweiligen Rezepturen und Ausbeuten bzw. Substitutionsgrade der einzelnen Reaktionsstufen aufgeführt:

#### 50 1. Stufe (Theor. Substitutionsgrad = 0,20)

10,000 kg	native Kartoffelstärke, 18% Feuchte, = 8,200 kg atro = 0,05057 kMol
+ 0,246 kg	Aktivator PC-3 = 3,0% bez. auf atro Stärke
+ 2,087 kg	QUAB 151 (73,5% Ges.Epoxyd, 21,4% Wasser) = 0,01012 kMol
+ 0,529 kg	Wasser
= 12,862 kg	Gesamtansatz (21,6% Feuchte)

Mischzeit / Aktivator = 5 Minuten

## EP 0 874 000 A2

QUAB / Wasser-Zugabe = 2 Minuten  
Nachmischzeit = 5 Minuten

Reaktionszeit : 1 Tag / 50°C  
5 Analyse : 1,32% Stickstoff (gewaschen, atro)  
Substitutionsgrad ( DS ) = 0,179  $\Rightarrow$  Ausbeute (1.Stufe) = 89,4 %

### 2. Stufe ( Theor. Substitutionsgrad = 0,20 + 0,20 = 0,40 )

10 12,862 kg kationische Kartoffelstärke (1.Stufe) DS 0,179, 21,6% Feuchte, = 8,200 kg atro Stärke = 0,05057 kMol  
+ 0,123 kg Aktivator PC-3 = 1,5% bez. auf atro Stärke  
+ 0,082 kg Kieselsäure = 1,0% bez. auf atro Stärke  
+ 2,087 kg QUAB 151 (73,5% Ges.Epoxid, 21,4% Wasser) = 0,01012 kMol  
± 0,016 kg Wasser  
15 = 15,170 kg Gesamtansatz (21,5% Feuchte)

Mischzeit / Aktivator = 5 Minuten  
QUAB / Wasser-Zugabe = 2 Minuten  
Nachmischzeit = 5 Minuten

20 Reaktionszeit : 1 Tag / 50°C  
Analyse : 2,29% Stickstoff (gewaschen, atro)  
Substitutionsgrad (DS) = 0,353  $\Rightarrow$  Ausbeute (1.+2.Stufe) = 88,2 %  
ΔDS (2.-1.Stufe) = 0,353 - 0,179 = 0,174  $\Rightarrow$  Ausbeute (2 Stufe) = 87,0%

### 25 Gesamt-Ansatzmengen ( 2 Stufen ) Theor.DS = 0,40

10,000 kg native Kartoffelstärke, 18 % Feuchte  
0,369 kg Aktivator PC-3  
30 0,082 kg Kieselsäure  
4,174 kg QUAB 151, 73,5% Ges.Epoxid  
0,545 kg Wasser  
15,170 kg

### 35 3. Stufe (Theor. Substitutionsgrad = 0,20 + 0,20 + 0,20 = 0,60)

15,170 kg kationische Kartoffelstärke (2.Stufe) DS 0,353, 21,5% Feuchte 8,200 kg atro Stärke = 0,05057 kMol  
+ 0,123 kg Aktivator = PC-3 = 1,5% bez. auf atro Stärke  
+ 0,082 kg Kieselsäure = 1,0% bez. auf atro Stärke  
40 + 2,087 kg QUAB 151 ( 73,5% Ges.Epoxid, 21,4% Wasser) = 0,01012 kMol  
± 0,016 kg Wasser  
= 17,478 kg Gesamtansatz (21,3% Feuchte)

Mischzeit / Aktivator = 5 Minuten  
45 QUAB / Wasser-Zugabe = 2 Minuten  
Nachmischzeit = 5 Minuten

Reaktionszeit : 1 Tag / 50°C  
Analyse : 3,04% Stickstoff ( gewaschen, atro)  
50 Substitutionsgrad ( DS ) = 0,525  $\Rightarrow$  Ausbeute (1. - 3. Stufe) = 87,5 %  
ΔDS (3.-2.Stufe) = 0,525 - 0,353 = 0,172  $\Rightarrow$  Ausbeute (3.Stufe) = 86,0 %

### Gesamt-Ansatzmengen ( 3 Stufen ) Theor.DS = 0,60

55 10,000 kg native Kartoffelstärke, 18% Feuchte  
0,492 kg Aktivator PC-3  
0,164 kg Kieselsäure  
6,261 kg QUAB 151, 73,5% Ges.Epoxid

## EP 0 874 000 A2

0,561 kg    Wasser

17,474 kg

### 4. Stufe ( Theor. Substitutionsgrad = 0,20 + 0,20 + 0,20 + 0,20 = 0,80)

5

17,478 kg    kationische Kartoffelstärke (3.Stufe) DS 0,525, 21,3% Feuchte = 8,200 kg atro Stärke = 0,05057 kMol

+ 0,123 kg    Aktivator PC-3 = 1,5% bez. auf atro Stärke

+ 0,082 kg    Kieselsäure = 1,0% bez. auf atro Stärke

+ 2,087 kg    QUAB 151 (73,5% Ges.Epoxid, 21,4% Wasser) = 0,01012 kMol + 0,016 kg Wasser

10

=19,786 kg    Gesamtansatz (21,2% Feuchte)

Mischzeit / Aktivator    = 5 Minuten

QUAB / Wasser-Zugabe = 2 Minuten

Nachmischzeit    = 5 Minuten

15

Reaktionszeit : 1 Tag / 50°C

Analyse : 3,57% Stickstoff ( gewaschen, atro )

Substitutionsgrad ( DS ) = 0,675  $\Rightarrow$  Ausbeute (1. - 4.Stufe) = 84,4 %

$\Delta$ DS (4.-3. Stufe) = 0,675 - 0,525 = 0,150  $\Rightarrow$  Ausbeute (4.Stufe) = 75,0 %

20

### Gesamt-Ansatzmengen ( 4 Stufen ) Theor.DS = 0,80

10,000 kg    native Kartoffelstärke, 18% Feuchte

0,615 kg    Aktivator PC-3

25

0,246 kg    Kieselsäure

8,348 kg    QUAB 151, 73,5% Ges.Epoxid

0,577 kg    Wasser

19,786 kg

30

### 5. Stufe ( Theor. Substitutionsgrad = 0,20 + 0,20 + 0,20 + 0,20 + 0,20 = 1,00)

19,786 kg kationische Kartoffelstärke (4.Stufe) DS 0,6925, 21,2% Feuchte = 8,200 kg atro Stärke = 0,05057 kMol

+ 0,123 kg    Aktivator PC-3 = 1,5% bez. auf atro Stärke

35

+ 0,082 kg    Kieselsäure = 1,0% bez. auf atro Stärke

+ 2,087 kg    QUAB 151 (73,5% Ges.Epoxid, 21,4% Wasser) = 0,01012 kMol

+ 0,016 kg    Wasser

22,094 kg    Gesamtansatz (21,1% Feuchte)

40

Mischzeit / Aktivator    = 5 Minuten

QUAB / Wasser-Zugabe = 2 Minuten

Nachmischzeit    = 5 Minuten

Reaktionszeit : 1 Tag / 50°C

45

Analyse : 4,00 % Stickstoff ( gewaschen, atro )

Substitutionsgrad ( DS ) = 0,816  $\Rightarrow$  Ausbeute (1. - 5.Stufe) = 81,6 %

$\Delta$ DS (5.-4.Stufe) = 0,816 - 0,675 = 0,141  $\Rightarrow$  Ausbeute (5.Stufe) = 70,5 %

### Gesamt-Ansatzmengen ( 5 Stufen ) Theor.DS = 1,00

50

10,000 kg    native Kartoffelstärke, 18% Feuchte

0,738 kg    Aktivator PC-3

0,328 kg    Kieselsäure

10,435 kg    QUAB 151, 73,5% Ges.Epoxid

55

0,593 kg    Wasser

22,094 kg



## Vergleichsbeispiel 1a

Herstellung einer hochkationischen Kartoffelstärke gemäß EP-A 0 303 039 (Degussa) mit einem theoretischen Substitutionsgrad von DS = 0,40

5

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß die Kationisierung in einer Stufe durchgeführt wurde und die Ansatzmengen einem theoretischen Substitutionsgrad von 0,40 entsprechen.

Hierzu wurden in einem 50 l Pflugschermischer mit Messerkopf (Typ FM 50, Fa. Lödige) 10,0 kg native Kartoffelstärke (Feuchtegehalt 18,0 %, Gehalt an unlöslichem Stickstoff 0,010%) 5 Minuten lang intensiv mit 0,369 kg Aktivator PC-3 und 0,082 kg sprühgetrockneter Kieselsäure vermischt. Anschließend wird eine Reagenzlösung (Quab-Wasser-Mischung), welche 3,068 kg 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid enthält, (entsprechend einem theoretischen DS von 0,40) bei laufendem Mischer innerhalb von 2 Minuten aufgesprüht. Nach einer weiteren Mischdauer von 5 Minuten (Nachmischzeit) wird das Reaktionsgut in Polyethylensäcken verpackt und 1 Tag bei 50 °C gelagert.

15 Analyse: 1,93 % Stickstoff (gewaschen, atro)

Substitutionsgrad (DS) = 0,283  $\Rightarrow$  Ausbeute = 70,8 %

## Vergleichsbeispiel 1 b

20

Herstellung einer hochkationischen Kartoffelstärke gemäß EP-A 0 303 039 (Degussa) mit einem theoretischen Substitutionsgrad von DS = 0,60

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß die Kationisierung in einer Stufe durchgeführt wurde und die Ansatzmengen einem theoretischen Substitutionsgrad von 0,60 entsprechen.

Hierzu wurden in einem 50 l Pflugschermischer mit Messerkopf (Typ FM 50, Fa. Lödige) 10,0 kg native Kartoffelstärke (Feuchtegehalt 18,0 %, Gehalt an unlöslichem Stickstoff 0,010%) 5 Minuten lang intensiv mit 0,492 kg Aktivator PC-3 und 0,164 kg sprühgetrockneter Kieselsäure vermischt. Anschließend wird eine Reagenzlösung (Quab-Wasser-Mischung), welche 4,602 kg 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid enthält, (entsprechend einem theoretischen DS von 0,60) bei laufendem Mischer innerhalb von 2 Minuten aufgesprüht. Nach einer weiteren Mischdauer von 5 Minuten (Nachmischzeit) wird das Reaktionsgut in Polyethylensäcken verpackt und 1 Tag bei 50 °C gelagert.

35 Analyse: 2,13 % Stickstoff (gewaschen, atro)

Substitutionsgrad (DS) = 0,320  $\Rightarrow$  Ausbeute = 53,4 %

35

## Vergleichsbeispiel 1c

Herstellung einer hochkationischen Kartoffelstärke gemäß EP-A 0 303 039 (Degussa) mit einem theoretischen Substitutionsgrad von DS = 1,00

40

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß die Kationisierung in einer Stufe durchgeführt wurde und die Ansatzmengen einem theoretischen Substitutionsgrad von 1,00 entsprechen.

Hierzu wurden in einem 50 l Pflugschermischer mit Messerkopf (Typ FM 50, Fa. Lödige) 10,0 kg native Kartoffelstärke (Feuchtegehalt 18,0 %, Gehalt an unlöslichem Stickstoff 0,010%) 5 Minuten lang intensiv mit 0,738 kg Aktivator PC-3 und 0,328 kg sprühgetrockneter Kieselsäure vermischt. Anschließend wird eine Reagenzlösung (Quab-Wasser-Mischung), welche 7,670 kg 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid enthält, (entsprechend einem theoretischen DS von 1,00) bei laufendem Mischer innerhalb von 2 Minuten aufgesprüht. Nach einer weiteren Mischdauer von 5 Minuten (Nachmischzeit) wird das Reaktionsgut in Polyethylensäcken verpackt und 1 Tag bei 50 °C gelagert.

50 Analyse: 2,07 % Stickstoff (gewaschen, atro)

Substitutionsgrad (DS) = 0,309  $\Rightarrow$  Ausbeute = 30,9 %

55 Die Vergleichsbeispiele 1a-c zeigen, daß ein praktischer Substitutionsgrad von DS > 0,32 in einer einzigen Reaktionsstufe nicht erreicht wird.

## Beispiel 2

Reinigung einer hochkationischen Kartoffelstärke mit einem Substitutionsgrad von DS = 0,5

- 5 100g einer luftgetrockneten kationischen Kartoffelstärke mit einem Substitutionsgrad von 0,5 (Typ PC-KS5000, 21,3% Feuchte) werden in 200 g 75%igem Isopropanol eingerührt und durch Zugabe von 10,2 ml 10%iger Salzsäure auf einen pH-Wert von 6,0 eingestellt. Nach 20 minütigem Rühren wird die Suspension über eine Nutsche filtriert. Die nutschenfeuchte Stärke wird nochmals mit 162 g 75%igem Isopropanol 20 Minuten gerührt und abermals filtriert, wobei sich ein neutraler pH-Wert einstellt (ca. pH 7). Der Filterkuchen wird zweimal mit 50g 100%igem Isopropanol gewaschen, abfiltriert und anschließend im Vakuumtrockenschrank für 60 Minuten bei 80°C getrocknet.

Analysenergebnisse :

15

20

25

Analyse	Ausgangsprodukt (alkalisch, ausreagiert.)	Endprodukt (gewaschen, neutralisiert)
Kationisches Polymer (g atro)	78,7	76,3
Feuchte (%)	21,3	0,0
pH-Wert (1%iger Kleister)	10,3	6,8
Stickstoff-Gehalt (%) bez. auf atro Polymer	-	3,04
Brookfield-Viskosität (mPa.s) 1% atro Kleister	160	208
Theoretischer Substitutionsgrad	0,60	-
Praktischer Substitutionsgrad, DS	-	0,525

## 30 Beispiel 3

Herstellung hochkationischer Kartoffelstärken mit einem Substitutionsgrad von 0,50 unter Verwendung verschiedener Aktivatoren  
(Kationisierung in 3 Stufen)

35

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, nur mit dem Unterschied, daß lediglich dreimal mit jeweils einer Reagenzmenge, die einem theoretischen DS von 0,2 entspricht, kationisiert wird (theoreth. DS =  $3 \times 0,2 = 0,6$ ). Außerdem werden neben dem Aktivator PC-3 auch die Aktivatoren PC-4 und PC-5 eingesetzt, wobei die Zugabemengen je Stufe 1,5 % für PC-3, 2,0 % für PC-4 und 2,5 % für PC-5, bezogen auf atro Stärke, betragen.

40

Analyse: 2,94 % Stickstoff (gewaschen, atro)  
Substitutionsgrad (DS) = 0,50  $\Rightarrow$  Ausbeute = 83,3 %

45

Mit der Verwendung der Aktivatoren PC-3, PC-4 und PC-5 können unterschiedliche Viskositäten der Stärkekleister bei konstantem Substitutionsgrad erzielt werden, wie aus der nachfolgenden Tabelle hervorgeht:

50

55

Stärketype	prakt DS	verwendeter Aktivator	Brookfield-Viskosität (1000 UpM)	
			1 %iger Kleister (20 °C)	2 %iger Kleister (20 °C)
Kartoffelstärke	0,5	PC-3	120 mPas	270 mPas
Kartoffelstärke	0,5	PC-4	240 mPas	460 mPas

(fortgesetzt)

Stärketype	prakt DS	verwendeter Aktivator	Brookfield-Viskosität (1000 UpM)	
			1 %iger Kleister (20 °C)	2 %iger Kleister (20 °C)
Kartoffelstärke	0,5	PC-5	840 mPas	1950 mPas

## Beispiel 4

Einsatz der hochkationisierten, natürlichen Polymere als Flockungshilfsmittel bei der Behandlung von Deponiesickerwasser

Zur Beurteilung der erfindungsgemäß hergestellten sehr hoch kationisierten Stärken als Flockungshilfsmittel wurde das Deponiesickerwasser einer Mülldeponie mit einem Feststoffgehalt von ca. 0,40 g/l und einem pH-Wert von 8,4 herangezogen. Es wurde wie folgt verfahren:

In 200 ml-Bechergläsern wurden jeweils 100 ml Abwasser vorgelegt. Anschließend wurden unter Rühren (200 UpM) verschiedene erfindungsgemäß hergestellte kationische Kartoffelstärken als 0,10 gew.%ige Lösungen zugegeben und weitere 10 Minuten bei 200 UpM gerührt. Nach einer Sedimentationszeit von insgesamt 90 Minuten wurden die am Boden der Bechergläser durch Flockung erhaltenen Sedimentationsvolumina als ml Feststoff gemessen. Anschließend wurde von jedem Becherglas von oben 50 ml des behandelten Abwassers mittels Pipette entnommen. Diese oberen Abwasserfraktionen sowie die zugehörigen unteren Abwasserfraktionen wurden jeweils über vorher ausgeheizte (2h/120 °C) und gewogene Glasfaser- Rundfilter der Fa. Schleicher & Schuell (Ref.Nr.370005) filtriert. Die Filter wurden anschließend 2 h bei 120°C getrocknet und zurückgewogen. Aus den Wägungsdifferenzen wurde jeweils der Feststoffgehalt der beiden Abwasserfraktionen berechnet und in g / Liter ausgedrückt.

Die für die Flockung benötigten Polymer-Zusatzmengen bezogen auf 100g Abwasser sind:

50 g / t	= 5,0 ml 0,1%ige Polymerlösung
30 g / t	= 3,0 ml 0,1%ige Polymerlösung
15 g / t	= 1,5 ml 0,1%ige Polymerlösung
10 g / t	= 1,0 ml 0,1%ige Polymerlösung
5 g / t	= 0,5 ml 0,1%ige Polymerlösung

Die Ergebnisse der Flockungsversuche sind in der Tab.1 gezeigt.

Die Versuche 1-9 zeigen, daß nur die erfindungsgemäß hergestellten Polymere mit einem praktischen Substitutionsgrad von 0,50 zu einer vollständigen Ausflockung der im Abwasser befindlichen Feststoffanteile führen. Der nach der Flockung bestimmte Gesamtfeststoffgehalt, welcher über beide Abwasserfraktionen gemittelt ist, liegt beim Einsatz der Polymere mit DS = 0,5 bei ca. 0,4 g/l, während bei den kationischen Stärken mit DS < 0,3 deutlich niedrigere Werte gefunden werden.

Beim Einsatz von kationischen Stärken mit Substitutionsgraden < 0,32 ist auch bei höheren Zugabemengen keine vollständige Ausflockung der Feststoffanteile mehr zu erreichen.

Die Versuche 8 und 9 zeigen, daß die Flockengröße und die Sedimentationsgeschwindigkeit durch die Verwendung unterschiedlicher Aktivator-Typen beeinflusst werden kann.

Die Ergebnisse machen deutlich, daß die erfindungsgemäß hergestellten Stärken mit Substitutionsgraden (DS) größer 0,3 gegenüber niedriger kationisierten Stärken deutliche Vorteile beim Einsatz als Flockungshilfsmittel besitzen.

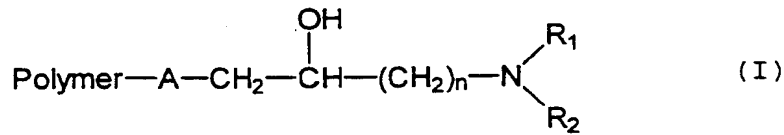
Tabelle 1:  
Verwendung hochkationisierter Stärke bei der Flockung von Feststoffen aus Deponiesickerwasser  
Zeit: 90 min

Versuche 3-7: (PC-3)-Aktivator  
Versuch 8: (PC-4)-Aktivator  
Versuch 9: (PC-5)-Aktivator

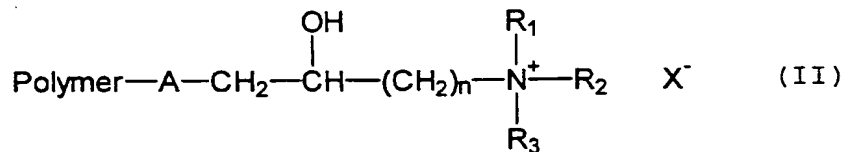
Versuchs- nummer	Substitutions- grad (DS)	Polymer- Zusatz g/t- Abwasser	Sedimentation	Gesamtfeststoff- gehalt (g/l)
1	ohne Zusatz	-	sehr langsame Flockung	0,17
2	native Stärke	50	sehr langsame Flockung	0,18
3	0,04	50	sehr langsame Flockung	0,23
4	0,18	50	schnelle Flockenbildung	0,26
5	0,5	50	große Flocken	0,4
6	0,5	15	langsame Sedimentation	0,4
7	0,5	30	große Flocken, schnelle Sedimentation	0,42
8	0,5	30	feine Flocken, langsame Sedimentation	0,41
9	0,5	30	sehr feine Flocken, langsame Sedimentation	0,40

## Patentansprüche

1. Pulverförmige, in nicht vorverkleisterter Form vorliegende, substituierte natürliche Polymere, die über Ether- oder Iminogruppen gebundene Aminverbindungen der allgemeinen Formel

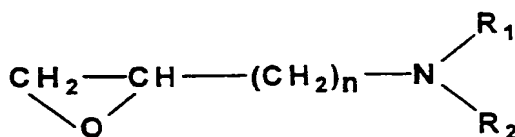


oder

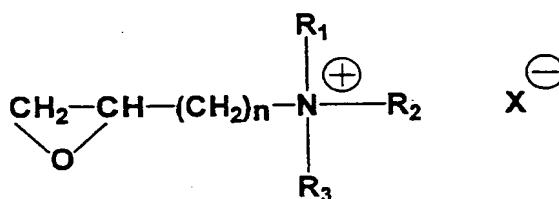


in der n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder R<sub>1</sub> den Benzylrest darstellt, A - O- und/oder -NH- bedeutet und X<sup>-</sup> Chlorid, Bromid, Sulfat, Nitrat oder Acetat bedeuten, insbesondere aber Chlorid, enthalten, wobei der Substitutionsgrad (D.S.) bei >0,32 liegt.

2. Substituierte Polymere gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 0,02 bis 2,0 Gew.-% einer feinteiligen, hydrophoben oder hydrophilen Kieselsäure enthalten.
3. Substituierte Polymere gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der pH-Wert der substituierten Polymeren bei > 8 (1 Gew.-%iger wässriger Kleister) liegt.
4. Substituierte Polymere gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der pH-Wert der substituierten Polymeren bei 5-7 (1 Gew.-%iger wässriger Kleister) liegt.
5. Substituierte Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich um substituierte Stärke handelt.
6. Substituierte Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich um substituierte Cellulose handelt.
7. Substituierte Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich um substituierte Galaktomannane handelt.
8. Verfahren zur Herstellung von substituierten natürlichen Polymeren mit einem Substitutionsgrad >0,32, gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die benötigte Gesamtmenge der Alkylenepoxide der allgemeinen Formeln



oder



in denen n, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> dieselbe Bedeutung wie oben haben, in mindestens zwei Teilmengen aufteilt und diese in Gegenwart einer alkalisch wirkenden anorganischen Verbindung, 10 bis 35 Gew.-% Wasser (bezogen auf atro Stärke) und 0,02 bis 2 Gew.-% einer feinteiligen hydrophoben oder hydrophilen Kieselsäure (bezogen auf das Reaktionsgemisch) mit dem Polymeren stufenweise umsetzt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man pro Stufe je Mol Polymer (gerechnet als Anhydroglucoseeinheit), 0,1 bis 0,3 Mol der Alkylenepoxide einsetzt.
10. Verfahren gemäß den Ansprüchen 8 und 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man statt der Epoxide die entsprechenden Chlorhydrine einsetzt.
11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man die alkalisch wirkende anorganische Verbindung in Form einer pulverförmigen Mischung mit feinteiliger Kieselsäure einsetzt.
12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man die alkalisch wirkende anorganische Verbindung oder deren Mischung mit einer feinteiligen Kieselsäure dem zu substituierenden Polymer vor den Alkylenepoxiden gemäß den Formeln (III) oder (IV) zusetzt, wobei man die alkalisch wirkende Verbindung gegebenenfalls in flüssiger Form einsetzt.
13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man das Gemisch aus Polymer, alkalisch wirkender Verbindung, gegebenenfalls feinteiliger Kieselsäure und Alkylenepoxiden in einem Intensivmischer homogenisiert, dann ausschleust und in dem vorgesehenen Lagerbehälter ausreagieren läßt.
14. Verfahren gemäß 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man einen Pflugscharmischer verwendet.

15. Verfahren gemäß 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man einen Durchflußbefeuchtungsmischer verwendet.
- 5 16. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man dem Polymer während oder nach der Umsetzung eine Säure zusetzt.
17. Verwendung der kationischen Polymere gemäß Anspruch 1 als Flockungshilfsmittel.
- 10 18. Verwendung der kationischen Polymere gemäß Anspruch 1 als Schlammmentwässerungsmittel, Verdickungsmittel,  
Retentionshilfsmittel und Störstoff-Fänger bei der Papierherstellung.
19. Verfahren gemäß den Ansprüchen 8 bis 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man die so erhaltenen substituierten Polymere durch Waschen reinigt.
- 15 20. Verwendung der gereinigten Polymere gemäß Anspruch 19 als Zusatzstoffe in der Kosmetik- und Pharmaindustrie.
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 874 000 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
30.06.1999 Patentblatt 1999/26

(43) Veröffentlichungstag A2:  
28.10.1998 Patentblatt 1998/44

(21) Anmeldenummer: 98105941.3

(22) Anmeldetag: 01.04.1998

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08B 37/00, C08B 31/12,  
C08B 11/145, C08B 37/14,  
C02F 1/56, C02F 11/00,  
D21H 17/26, D21H 17/29,  
D21H 17/32, A61K 7/00,  
A61K 47/36

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstattungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 23.04.1997 DE 19717030

(71) Anmelder:  
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft  
45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:  
• Fischer, Wolfgang  
63796 Kahl (DE)  
• Brossmer, Christian, Dr.  
60318 Frankfurt (DE)  
• Bischoff, Dietmar  
97340 Segnitz (DE)  
• Rubo, Andreas, Dr.  
35440 Leihgestern (DE)

(54) **Substituierte, pulverförmige, natürliche Polymere, ein Verfahren zur Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Die Erfindung betrifft hochsubstituierte, pulverförmige natürliche Polymere wie z. B. Stärke, Cellulose oder Galaktomannane, mit Substitutionsgraden (DS: degree of substitution) >0,32, ein Verfahren zur Herstellung dieser in Pulverform vorliegenden Verbindungen mit Hilfe einer mehrstufig durchzuführenden Umsetzung ohne Vorverkleisterung und die Verwendung als Flockungshilfsmittel für wässrige Suspensionen und Abwässer.

EP 0 874 000 A3





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 10 5941

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	FR 2 434 821 A (ROQUETTE FRÈRES) 28. März 1980 * Seite 1, Zeile 11 - Zeile 38 * * Seite 5, Zeile 15 - Zeile 31 * * Seite 2, Zeile 18 - Zeile 32 *	1,5,16, 18,20	C08B37/00 C08B31/12 C08B11/145 C08B37/14 C02F1/56 C02F11/00 D21H17/26 D21H17/29 D21H17/32 A61K7/00
X	EP 0 310 787 A (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT) 12. April 1989 * Zusammenfassung * * Seite 2, Zeile 20 - Zeile 22 * * Seite 2, Zeile 37 - Seite 3, Zeile 33 * * Ansprüche *	1-4,6, 17,18,20	
X	WO 92 19652 A (SOCIETÀ CONSORTILE RICERCHÉ) 12. November 1992	1,6	
Y	* Seite 3, Zeile 6 - Seite 5, Zeile 15 * * Seite 6, Zeile 6 - Zeile 24 * * Seite 8, Zeile 17 - Zeile 20 * * Beispiele *	1-5,8-19	
D,Y	EP 0 233 336 A (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT) 26. August 1987 * Seite 2, Zeile 27 - Zeile 36 * * Seite 2, Zeile 46 - Seite 3, Zeile 44 * * Seite 3, Zeile 52 - Zeile 54 * * Seite 4, Zeile 1 - Zeile 5 * * Seite 4, Zeile 13 - Zeile 15 * * Seite 4, Zeile 27 - Zeile 31 * * Seite 4, Zeile 44 - Zeile 47 *	1-5,8-19	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)  C08B
-/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenon		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		7. Mai 1999	
		Prüfer	
		Mazet, J-F	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (03.02.92) (P4/C03)



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 10 5941

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	G. HELLWIG ET AL.: "Production of cationic starch ethers using an improved dry process." STÄRKE, Bd. 44, Nr. 2, 1992, Seiten 69-74, XP000249501 de * Seite 70, linke Spalte, Zeile 26 - Zeile 42 *	1-5,8-19	
A	EP 0 234 014 A (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT) 2. September 1987 * Zusammenfassung * * Seite 4, Zeile 51 - Zeile 53 * * Ansprüche *	1,2,7, 17,18,20	
D,A	EP 0 303 039 A (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT) 15. Februar 1989 * Seite 2, Zeile 28 - Zeile 40 * * Seite 2, Zeile 50 - Seite 3, Zeile 55 * * Seite 4, Zeile 8 - Zeile 11 *	1,5,8,9, 11-19	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>7. Mai 1999</b>	Prüfer <b>Mazet, J-F</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/92 (P/M/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 10 5941

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-05-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2434821 A	28-03-1980	BE 878532 A	29-02-1980
		DE 2935338 A	20-03-1980
		GB 2063282 A,B	03-06-1981
		NL 7906515 A,B,	04-03-1980
EP 310787 A	12-04-1989	DE 3733507 A	13-04-1989
		CA 1304355 A	30-06-1992
		FI 884450 A	04-04-1989
		JP 1110502 A	27-04-1989
		JP 2599186 B	09-04-1997
		US 4940785 A	10-07-1990
WO 9219652 A	12-11-1992	IT 1249309 B	22-02-1995
		AT 154939 T	15-07-1997
		AU 659149 B	11-05-1995
		AU 1672592 A	21-12-1992
		BR 9205968 A	27-09-1994
		CA 2102314 A	04-11-1992
		CZ 9302324 A	16-03-1994
		DE 69220664 D	07-08-1997
		DE 69220664 T	16-10-1997
		DK 582624 T	16-02-1998
		EP 0582624 A	16-02-1994
		ES 2103370 T	16-09-1997
		FI 934842 A	29-12-1993
		GR 3024914 T	30-01-1998
		JP 6506965 T	04-08-1994
		NO 933956 A	15-12-1993
		SK 121893 A	06-07-1994
		US 5731259 A	24-03-1998
EP 233336 A	26-08-1987	DE 3604796 A	20-08-1987
		AT 96808 T	15-11-1993
		AU 593325 B	08-02-1990
		AU 6879387 A	20-08-1987
		BR 8606473 A	20-10-1987
		CN 1043505 A	04-07-1990
		DE 3689261 D	09-12-1993
		ES 2044833 T	16-01-1994
		FI 870250 A,B,	16-08-1987
		JP 1836547 C	11-04-1994
		JP 62192401 A	24-08-1987
		US 4812257 A	14-03-1989
EP 234014 A	02-09-1987	US 4785087 A	15-11-1988
		DE 3604795 A	20-08-1987

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 10 5941

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-05-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 234014 A		AU 593322 B	08-02-1990
		AU 6850687 A	20-08-1987
		BR 8606472 A	20-10-1987
		DE 3688740 A	26-08-1993
		ES 2058058 T	01-11-1994
		FI 870249 A,B,	16-08-1987
		IN 168086 A	02-02-1991
		JP 1988782 C	08-11-1995
		JP 7021001 B	08-03-1995
		JP 62192402 A	24-08-1987
		US 4758282 A	19-07-1988
EP 303039 A	15-02-1989	DE 3726427 A	16-02-1989
		AT 99701 T	15-01-1994
		AU 609504 B	02-05-1991
		AU 2032688 A	09-02-1989
		CA 1309089 A	20-10-1992
		DE 3886843 D	17-02-1994
		ES 2048747 T	01-04-1994
		FI 883661 A,B,	09-02-1989
		JP 1066201 A	13-03-1989
		JP 1836572 C	11-04-1994
		US 4981958 A	01-01-1991

EPO FORM P0401

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82